

(A4)

2/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012417397

WPI Acc No: 1999-223505/ 199919

Related WPI Acc No: 2000-119173

XRAM Acc No: C99-065401

XRPX Acc No: N99-166069

Substrate cleaning method for semiconductor device - involves cleaning substrate with pure water containing hydrogen after cleaning with liquid containing HF and H₂O for removing oxide film

Patent Assignee: OHMI T (OHMI-I); ULTRACLEAN TECHNOLOGY KAIHATSU KENKYUSHO (ULTR-N); ULTRACLEAN TECHNOLOGY RES INST (ULTR-N)

Inventor: II T; KAWADA K; NAKAMORI M; NITTA T; OHMI T

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11057636	A	19990302	JP 98129638	A	19980423	199919 B
US 6348157	B1	20020219	US 9897278	A	19980612	200221

Priority Applications (No Type Date): JP 97157037 A 19970613; JP 98129503 A 19980423

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11057636	A		7	B08B-003/08	
US 6348157	B1			H01L-021/00	

Abstract (Basic): JP 11057636 A

NOVELTY - The substrate is cleaned by pure water having ozone and HF during which the oscillation of frequency more than or equal to 500 KHZ is given. The substrate is washed with cleaning liquid containing H₂O and surface active agent and pure water with ozone. The surface is exposed to the cleaning liquid containing HF and H₂O to remove oxide film and is cleaned by pure water with H₂.

USE - For semiconductor device.

ADVANTAGE - Reduces occurrence of chemical vapor. Reduces usage of chemical and H₂O. Does not need to preserve high resistance.

Dwg.0/0

Title Terms: SUBSTRATE; CLEAN; METHOD; SEMICONDUCTOR; DEVICE; CLEAN; SUBSTRATE; PURE; WATER; CONTAIN; HYDROGEN; AFTER; CLEAN; LIQUID; CONTAIN; HF; REMOVE; OXIDE; FILM

Derwent Class: L03; P43; P81; U11

International Patent Class (Main): B08B-003/08; H01L-021/00

International Patent Class (Additional): B08B-003/12; B08B-007/00; H01L-021/304

File Segment: CPI; EPI; EngPI

CLEANING METHOD

Patent Number: JP11057636
Publication date: 1999-03-02
Inventor(s): KAWADA KAZUHIKO; NAKAMORI MITSUNORI; OMI TADAHIRO; NITTA TAKEHISA
Applicant(s): OMI TADAHIRO;; URUTORA CLEAN TECHNOL KAIHATSU KENKYUSHO:KK
Requested Patent: ☐ JP11057636
Application Number: JP19980129638 19980423
Priority Number(s):
IPC Classification: B08B3/08; B08B3/12; H01L21/304; H01L21/304
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cleaning method which enables a cleaning treatment at room temperature without heating and small use-amount of a chemical and water and dispenses with a particular device and a particular material.

SOLUTION: This cleaning method comprises the first step of performing a cleaning treatment with a pure water containing an ozone, the second step of performing the cleaning treatment with a cleaning fluid containing HF, H₂O and a surfactant while giving a vibration at a frequency of 500 kHz or more, the third step of performing the cleaning treatment with the pure water containing the ozone, the fourth step of performing the cleaning treatment with the cleaning fluid containing HF and H₂O for removing an oxide coat, and the fifth step of performing the cleaning treatment with the pure water.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-57636

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08	A
3/12		3/12	A
H 0 1 L 21/304	6 4 1	H 0 1 L 21/304	6 4 1
	6 4 8		6 4 8 H

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-129638	(71) 出願人	000205041 大見 忠弘 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301
(22) 出願日	平成10年(1998) 4月23日	(71) 出願人	596089517 株式会社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所 東京都文京区本郷4-1-4
(31) 優先権主張番号	特願平9-157037	(72) 発明者	川田 和彦 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉(無番地) 東北大学工学部電子工学科内
(32) 優先日	平9(1997) 6月13日	(74) 代理人	弁理士 福森 久夫
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、加熱を行うことなく室温で処理が可能であり、薬品・水の使用量が少なく済み、特有の装置、材料を用いる必要がない洗浄方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の洗浄方法は、オゾンを含む純水による洗浄を行う第1工程、500kHz以上の周波数の振動を与えながら、HFと、H₂Oと界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄を行う第2工程、オゾンを含む純水による洗浄を行う第3工程、酸化膜を除去するためのHFとH₂Oを含む洗浄液による洗浄を行う第4工程、純水による洗浄を行う第5工程、からなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オゾンを含む純水による洗浄を行う第 1 工程、500 kHz 以上の周波数の振動を与えながら、HF と、 H_2O と界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄を行う第 2 工程、オゾンを含む純水による洗浄を行う第 3 工程、酸化膜を除去するための HF と H_2O を含む洗浄液による洗浄を行う第 4 工程、純水による洗浄を行う第 5 工程、からなることを特徴とする洗浄方法。

【請求項 2】 前記第 5 工程を行う純水に水素が添加されていることを特徴とする請求項 1 記載の洗浄方法。

【請求項 3】 前記第 1 工程及び第 3 工程のオゾンを含む純水中のオゾン濃度が 2 ppm～50 ppm の範囲であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の洗浄方法。

【請求項 4】 前記第 1 工程及び第 3 工程のオゾンを含む純水中のオゾン濃度が同じであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項記載の洗浄方法。

【請求項 5】 前記第 2 工程の HF 濃度が 0.05 wt %～3 wt % の範囲であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項記載の洗浄方法。

【請求項 6】 前記第 5 工程で添加される水素の濃度が 0.01 ppm～1.6 ppm であることを特徴とする請求項 2 ないし請求項 5 のいずれか 1 項記載の洗浄方法。

【請求項 7】 前記第 4 工程で使用する洗浄液は、HF、酸化剤と H_2O を含む洗浄液であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の洗浄方法。

【請求項 8】 前記第 4 工程で使用する酸化剤は、オゾンまたは過酸化水素であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の洗浄方法。

【請求項 9】 前記第 4 工程で使用するオゾンを含む超純水中のオゾンの濃度が 2 ppm～50 ppm であることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の洗浄方法。

【請求項 10】 前記第 4 工程で使用する過酸化水素を含む超純水中の過酸化水素の濃度が 0.05 wt %～20 wt % であることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、洗浄方法に係り、より詳細には、従来より極めて少ない工程でかつ加熱を行うことなく、超高洗浄な洗浄が可能な洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体基板上に形成される半導体装置はサブミクロンのレベルに高密度化・微細化している。高密度化を達成するためには、基板の表面は超高洗浄な状

態に保たれていなければならない。すなわち、基板表面から有機物、金属、各種パーティクル、酸化物（酸化膜）は除去されていなければならない。そのため、基板洗浄が行われる。

【0003】 清浄な基板表面を得るために、全ての工程を室温で薬品の蒸気が発生しない洗浄方法が開発されている。

【0004】 すなわち、オゾンを含む純水による洗浄を行う第 1 工程、500 kHz 以上の周波数の振動を与えながら、HF と、 H_2O 、及び／または O_3 と、 H_2O と界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄を行う第 2 工程、純水による洗浄を行う第 3 工程、酸化膜を除去する第 4 工程からなることを特徴とする洗浄方法である（特開平 8-306655 号公報）。

【0005】 この方法において、第 2 工程において用いられる HF と、 H_2O 、及び／または O_3 と、 H_2O と界面活性剤とを含む洗浄液は、大変洗浄性に優れた洗浄液であり、そのために反応性が高くなったものになっている。洗浄する基板に対しては、反応性の高さは大変有効であるが、装置を構成する部材に高い洗浄液に対する耐性を持たせることが必要となるために、装置に対して耐食性を持った材料を用いざるを得ない。そのため、例えば金属容器の洗浄液収納部の内面にフッ化ニッケル層上にカーボン層を形成させていた（特開平 8-306655 号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、①加熱を行うことなく室温で処理が可能であり、②薬品・水の使用量が少なくすみ、③特有の装置、材料を用いる必要がない洗浄方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の洗浄方法は、オゾンを含む純水による洗浄を行う第 1 工程、500 kHz 以上の周波数の振動を与えながら、HF と、 H_2O と界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄を行う第 2 工程、オゾンを含む純水による洗浄を行う第 3 工程、酸化膜を除去するための HF と H_2O を含む洗浄液による洗浄を行う第 4 工程、純水による洗浄を行う第 5 工程、からなることを特徴とする。

【0008】

【作用】 本発明においては、まず、オゾンを含む純水による洗浄を行う（第 1 工程）。この第 1 工程において、金属及び有機物の大部分が除去される。そしてこの第 1 工程を行うことにより全洗浄工程後の表面粗度のバラツキを小さくすることができる。

【0009】 第 1 工程後は、超純水洗浄を行うことなく、第 2 工程の HF と、 H_2O と界面活性剤とを含む洗浄液による洗浄に入ることができる。いいかえると超純水洗浄工程を 1 つ省略することができるわけである。第 1 工程後基板表面に残存するのはオゾン含有超純

水であり、それが残存したままで第2工程に入っても悪影響を与えるものではないからである。このときのオゾン濃度は、2ppm～50ppmが好ましい。2ppm未満では、金属の除去が不十分になり、50ppmを越えると基板表面の荒れが著しくなる。

【0010】第2工程は、HFと、 H_2O と界面活性剤とを含有する洗浄液による500kHz以上の振動を与えながらの洗浄であり、この洗浄によりパーティクル、酸化膜中の金属を除去することができる。また表面粗度を小さいものとしてすることができる。ここで用いる界面活性剤は、アニオン系、カチオン系、非イオン系のいずれでも適用可能である。特に溶液の表面張力を下げる非イオン系界面活性剤が望ましい。

【0011】HF濃度は、0.05wt%～3wt%が好ましい。より好ましいHF濃度は、0.1wt%～0.5wt%の範囲である。0.05wt%未満では、酸化膜のエッチングが遅すぎて金属除去が円滑に行えない。0.5wt%を越えると基板表面の荒れが著しくなる。

【0012】ここで用いる振動の周波数は、500kHz～3MHzが好ましい。周波数が500kHz未満の場合、水粒子の大きな振幅動で生じる摩擦によって基板上に帯電が起りデバイスのゲート破壊を生じさせる。また周波数が3MHz以上の場合、このような高周波なるにしたがって、増幅器の効率が悪くなるので大きな出力を得るためには大きな電力が必要となり実用的でない。なお、第1～第5の各工程で500kHz～3MHzの振動を与えながら処理を行ってもよい。

【0013】第3工程は、第2工程で用いた界面活性剤が基板表面に残存するので、オゾンを含む純水による洗浄を行い完全に界面活性剤を除去する。このオゾン濃度は、第1工程のオゾン濃度と同じにすると洗浄工程が簡略化される。

【0014】第4工程では、第3工程のオゾンを含む超純水による洗浄で基板表面が酸化されるので、希HF溶液で洗浄して酸化膜を除去する。希HF溶液の濃度は、0.05%～0.5%程度の希薄な溶液を用いる。

【0015】また、第4工程において、希HFに酸化剤を添加することにより更に微粒子の除去が実現される。添加する酸化剤は、オゾン、過酸化水素が好適に使用される。洗浄液に添加されるオゾンの濃度は、2ppmから50ppmが好ましい。2ppm未満では、微粒子の除去が不十分になり、50ppmを越えると基板表面の荒れが著しくなる。

【0016】また、洗浄液に添加される過酸化水素の濃度は、0.5wt%から20wt%が好ましい。0.5wt%未満では、微粒子の除去が不十分になり、20wt%を越えると基板表面の荒れが著しくなる。

【0017】第5工程では、超純水による洗浄（リンス）を行い基板表面にわずかに付着している薬品を除去

する。このときに、超純水に水素を添加すると基板表面が酸化されることなく洗浄することができると同時に異物の再付着を防ぐことができる。また、このときの水素濃度は、1.6ppm以下というわずかの量で十分な効果があることがわかった。

【0018】また、HFと H_2O_2 及び/または O_3 とを含有する洗浄液は、反応性が高く、例えば金属容器の洗浄液収納部の内面にフッ化ニッケル層上にカーボン層を形成する必要があるが、HFと H_2O と界面活性剤とを含有する洗浄液を使用する場合は、金属容器の洗浄液収納部の内面にフッ化ニッケル層を形成するだけで、洗浄液に対して耐性を持たせることができることがわかった。

【0019】

【実施例】

（実施例1）基板上を $CuCl_2$ を含有する超純水中に浸漬してその後超純水で洗浄した。このことにより基板表面にCuが $10^{12} \text{ atom/cm}^2$ 付着された。

【0020】このシリコン基板をオゾンを含む純水による洗浄を5分（第1工程）、950kHzの周波数の振動を与えながら、0.5%HFと、 H_2O と50ppmの界面活性剤とを含有する洗浄液による洗浄を5分（第2工程）、オゾンを含む純水による洗浄を5分（第3工程）、酸化膜を除去するための0.5%HFと H_2O を含有する洗浄液による洗浄を1分（第4工程）、超純水による洗浄を10分（第5工程）。また、洗浄は基板を洗浄液に浸漬する事により行った。このとき装置内の洗浄液が接触する内面をステンレス表面にフッ化ニッケル層を形成した部材で構成をした。

【0021】洗浄が終了した後に基板に残留するCuを全反射蛍光X線分析装置で分析した。分析結果を表1に示す。

【0022】また、Cuの代わりにFeとNiで基板表面を汚染して、同様の洗浄を行い全反射蛍光X線分析装置で分析した。分析結果を表1に示す。

【0023】今度は、基板表面を粒径が0.3 μm のPSL粒子で汚染して、同様の洗浄を行いパーティクルカウンタで微粒子数を測定した。分析結果を表1に示す。

【0024】シリコン基板表面の酸化膜の残留を確認するために、X線光電子分光法で SiO_2 のピークの検出を試みたが、ピークが存在は確認できず、酸化膜が残留していないことが確認できた。

【0025】この洗浄装置を連続で1カ月稼働したが、ステンレス表面にフッ化ニッケル層を形成した内面の状態には、目視で変化が見られなかった。

【0026】

【表1】

	洗浄前	洗浄後
Cu	1.2×10^{12} atom/cm ²	1.0×10^9 atom/cm ² 以下
Fe	5.5×10^{11} atom/cm ²	1.0×10^9 atom/cm ² 以下
Ni	8.6×10^{11} atom/cm ²	1.0×10^9 atom/cm ² 以下
PSL粒子	1500個/5インチウエハ	80個/5インチウエハ

【0027】(比較例) 基板上にCuCl₂を含有する超純水中に浸漬してその後超純水で洗浄した。このことにより基板表面にCuが 10^{12} atom/cm²付着された。オゾンを含5ppm含有する純水による洗浄を5分間行い(第1工程)、950kHzの周波数の振動を与えながら、0.5wt%HFと、0.5wt%H₂O₂と、H₂Oと、50ppmの界面活性剤とを含有する洗浄液による洗浄を5分間行い(第2工程)、超純水による洗浄を5分間行い(第3工程)、0.5wt%HFとH₂Oとを含有する洗浄液による洗浄を1分間行い、酸化膜を除去した後に超純水による洗浄を10分間行なった(第4工程)。また、洗浄は基板を洗浄液に浸漬する事により行った。このとき装置内の洗浄液が接触する内面をステンレス表面にフッ化ニッケル層を形成した部材で構成をした。

*

*【0028】洗浄が終了した後に基板に残留するCuを全反射蛍光X線分析装置で分析した。分析結果を表2に示す。

20

【0029】また、Cuの代わりにFeとNiで基板表面を汚染して、同様の洗浄を行い全反射蛍光X線分析装置で分析した。分析結果を表2に示す。

【0030】今度は、基板表面を粒径が0.3μmのPSL粒子で汚染して、同様の洗浄を行いパーティクルカウンタで微粒子数を測定した。分析結果を表2に示す。

【0031】この洗浄装置を連続で1週間稼働したが、ステンレス表面にフッ化ニッケル層を形成した内面が、腐食により光沢が失われたことを目視で確認した。

【0032】

【表2】

	洗浄前	洗浄後
Cu	1.2×10^{12} atom/cm ²	1.0×10^9 atom/cm ² 以下
Fe	5.5×10^{11} atom/cm ²	1.0×10^9 atom/cm ² 以下
Ni	8.6×10^{11} atom/cm ²	1.0×10^9 atom/cm ² 以下
PLS粒子	1500個/5インチウエハ	70個/5インチウエハ

【0033】(実施例2) このシリコン基板をオゾンを含5ppm含む超純水による洗浄を5分間行い(第1工程)、950kHzの周波数の振動を与えながら、0.5%HFと、H₂Oと50ppmの界面活性剤とを含有する洗浄液による洗浄を5分間行い(第2工程)、オゾンを含5ppm含有する超純水による洗浄を5分間行い(第3工程)、酸化膜を除去するための0.5%HFとH₂O

50

を含有する洗浄液による洗浄を1分間行い(第4工程)、水素を1ppm添加した超純水による洗浄を10分間行なった(第5工程)。また、洗浄は基板を洗浄液に浸漬する事により行った。

【0034】この時に実施例1と同様にCu、Fe、Niを強制的に汚染して、金属の洗浄性を確認したところ実施例1と同様の良好な結果が得られた。

【0035】今度は、基板表面に粒径が $0.3\mu\text{m}$ のPSL粒子で汚染して、同様の洗浄を行いパーティクルカウンターで微粒子数を測定したところ実施例1と同様の良好な結果が得られた。

【0036】シリコン基板表面の酸化膜の残留を確認するために、X線光電子分光法で SiO_2 のピークの検出を試みたが、ピークの存在は確認できず、酸化膜が残留していないことが確認できた。

【0037】そこで、洗浄が終わった基板を超純水と各*

*種濃度の水素を添加した超純水に連続して24時間浸漬し続けた。

【0038】浸漬後のウェハ上の微粒子数をパーティクルカウンターで測定したと結果を表3に示す。

【0039】浸漬後のシリコン基板表面の酸化膜の残留を確認するために、X線光電子分光法で SiO_2 のピークの検出を行った。その結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

	超純水浸漬	0.01ppm水素 添加超純水浸漬	1.6ppm水素添 加超純水浸漬
微粒子数	70個/5インチ	60個/5インチ	60個/5インチ
酸化膜の形成	酸化膜形成 (ピーク検出)	酸化膜の形成なし	酸化膜の形成なし

【0041】(実施例3) 実施例1で示されるCuが $1.0^{12}\text{atom}/\text{cm}^2$ 付着されたシリコン基板を各種濃度のオゾンを含む純水による洗浄を実施例1と同様の方法で5分を行った。洗浄が終了した後に基板に残留するCuを全反射蛍光X線分析装置で分析した。また、洗浄後※

20※の基板表面粗さを原子間力顕微鏡で分析した。分析結果を表4に示す。

【0042】

【表4】

	洗浄前 (atom/cm^2)	洗浄後(atom/cm^2)			
		オゾン濃度(ppm)			
		1	2	50	51
Cu	1.2×10^9	5×10^9	7×10^9	7×10^9	7×10^9
基板表面 の粗(Ra)	0.11nm ¹⁾	0.11nm	0.11nm	0.11nm	0.11nm

1). 金属汚染前の基板表面粗さを測定

【0043】(実施例4) 実施例1で示されるCuが $1.0^{12}\text{atom}/\text{cm}^2$ 付着されたシリコン基板を5ppmのオゾンを含む純水による洗浄を5分を行い、950kHzの周波数の振動を与えながら、各種濃度HFと、 H_2O と50ppmの界面活性剤とを含有する洗浄液による洗浄を実施例1と同様の方法で5分を行った。洗浄が終

了した後に基板に残留するCuを全反射蛍光X線分析装置で分析した。また、洗浄後の基板表面粗さを原子間力顕微鏡で分析した。分析結果を表5に示す。

【0044】

【表5】

	洗浄前 (atom/cm ²)	洗浄後(atom/cm ²)				
		HF濃度(Wt%)				
		0.04	0.05	0.1	0.5	0.6
Cu	1.2×10^4	4×10^9	1×10^9	1×10^9 以下	1×10^9 以下	1×10^9 以下
基板表面 の粗さ(Ra)	0.11nm ¹⁾	0.11nm	0.11nm	0.11nm	0.11nm	0.16nm

1). 金属汚染前の基板表面粗さを測定

【0045】(実施例5) 基板表面を粒径が0.3μmのPSL粒子で汚染したシリコン基板を、第4工程として、0.5wt%HFとH₂Oに各種濃度のオゾンまたは過酸化水素を添加した洗浄液を使用して、第4工程以外は実施例1と同様の洗浄を行いパーティクルカウンタ*で微粒子数を測定した。また、洗浄後の基板表面粗さを原子間力顕微鏡で分析した。分析結果を表6、7に示す。

【0046】

【表6】

	洗浄前	洗浄後(atom/cm ²)				
		オゾン濃度(ppm)				
		0	1	2	50	51
PSL粒子 (個/5インチ)	1500	80	20	20	20	20
基板表面 の粗さ(Ra)	0.11nm ¹⁾	0.11nm	0.11nm	0.11nm	0.11nm	0.16nm

1). 金属汚染前の基板表面粗さを測定

【0047】

※ ※ 【表7】

	洗浄前	洗浄後(atom/cm ²)				
		オゾン濃度(ppm)				
		0	0.4	0.5	20	21
PSL粒子 (個/5インチ)	1500	80	20	20	20	20
基板表面 の粗さ(Ra)	0.11nm ¹⁾	0.11nm	0.11nm	0.11nm	0.11nm	0.13nm

1). 金属汚染前の基板表面粗さを測定

【0048】

【発明の効果】本発明によれば以下の効果が得られる。

【0049】

50 ①工程数が極めて少ない。

②薬品の蒸気が発生しない。

* する。

③薬品・水の使用量が少なくすむ。

⑤マイルドな洗浄液を用いるので材料に高い耐性を持た

④加熱を行うことがなく全工程室温で処理が可能であ *

せる必要がない。

フロントページの続き

(72)発明者 中森 光則

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉（無番地）

東北大学工学部電子工学科内

(72)発明者 大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の
301

(72)発明者 新田 雄久

東京都文京区本郷4丁目1番4号株式会社
ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所
内